

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08J11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 617 788 A (PERMANOID LTD) 4 April 1961 (1961-04-04) claims 1,2,4 column 1, line 66 -column 2, line 4 column 2, line 5 - line 7 examples 1-4	1,3,6
A	US 3 475 218 A (TORRENZANO ARCHIE P ET AL) 28 October 1969 (1969-10-28) claim 4 example 4	1,3
P,X	EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 September 1999 (1999-09-29) claims 1-10 page 3, line 47 -page 4, line 14	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2001

Date of mailing of the international search report

24/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 617788	A		NONE	
US 3475218	A	28-10-1969	NONE	
EP 0945481	A	29-09-1999	FR 2776663 A	01-10-1999
			FR 2776664 A	01-10-1999
			AU 2139599 A	07-10-1999
			BR 9901033 A	02-05-2000
			JP 11310660 A	09-11-1999
			PL 332153 A	27-09-1999



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 25 juin 2001 (25.06.01)	
Demande internationale no PCT/EP00/09150	Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/38
Date du dépôt international (jour/mois/année) 18 septembre 2000 (18.09.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 24 septembre 1999 (24.09.99)
Déposant VANDENHENDE, Bernard etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

17 avril 2001 (17.04.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Zakaria EL KHODARY

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>S 99/38</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/EP 00/09150</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>18/09/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>24/09/1999</b>
Déposant  <b>SOLVAY (SOCIETE ANONYME)</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1  
☐ Aucune des figures n'est à publier.





## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 00/09150

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08J11/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A ✓	CA 617 788 A (PERMANOID LTD) 4 avril 1961 (1961-04-04) revendications 1,2,4 colonne 1, ligne 66 - colonne 2, ligne 4 colonne 2, ligne 5 - ligne 7 exemples 1-4	1,3,6
A ✓	US 3 475 218 A (TORRENZANO ARCHIE P ET AL) 28 octobre 1969 (1969-10-28) revendication 4 exemple 4	1,3
P,X ✓	EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 septembre 1999 (1999-09-29) revendications 1-10 page 3, ligne 47 - page 4, ligne 14	1-9



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 janvier 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/01/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemesch, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 617788	A	NONE	
US 3475218	A	28-10-1969	NONE
EP 0945481	A	29-09-1999	FR 2776663 A 01-10-1999
			FR 2776664 A 01-10-1999
			AU 2139599 A 07-10-1999
			BR 9901033 A 02-05-2000
			JP 11310660 A 09-11-1999
			PL 332153 A 27-09-1999



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 avril 2001 (05.04.2001)

PCT

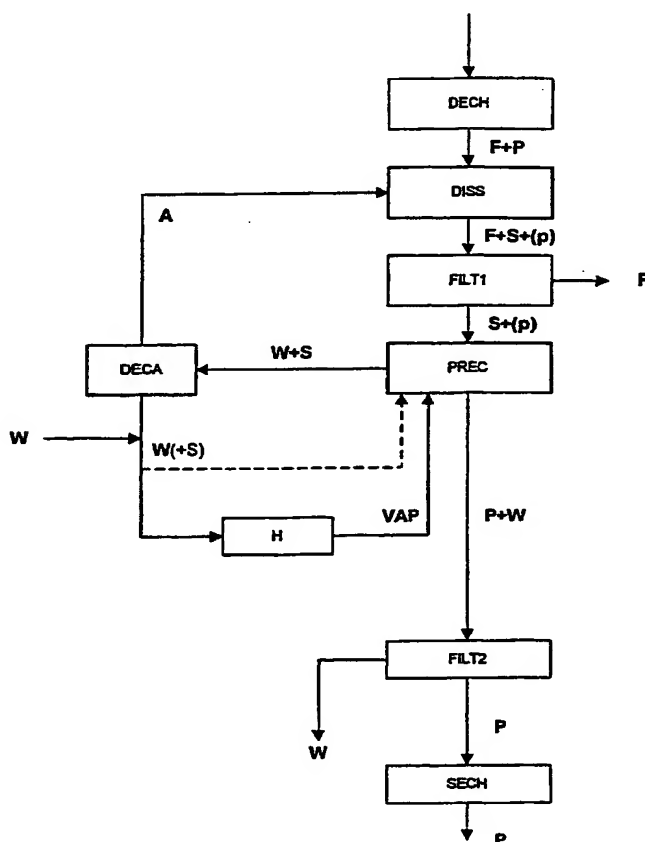
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/23463 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08J 11/08 (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP00/09150 (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): VANDEN-HENDE, Bernard [BE/BE]; Esptweg 97, B-2811 Leest (BE). YERNAUX, Jean-Marie [BE/BE]; Avenue des Tourterelles 9, B-1330 Rixensart (BE).
- (22) Date de dépôt international: 18 septembre 2000 (18.09.2000) (74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la propriété intellectuelle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).
- (25) Langue de dépôt: français (77) États désignés (nationaux): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, FR
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/12036 24 septembre 1999 (24.09.1999) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING VINYL POLYMER-BASED ARTICLES

(54) Titre: PROCEDE DE RECYCLAGE D'ARTICLES A BASE DE POLYMERES VINyliQUES



(57) Abstract: The invention concerns a method for recycling an article based on at least a vinyl chloride or vinylidene chloride polymer, which consists in: a) shredding the articles into fragments having an average dimension of 1 cm to 50 cm in case it should exceed said dimensions; b) contacting the article fragments with an azeotropic or quasi-azeotropic mixture of water and a solvent capable of dissolving the polymer, at a temperature not less than 120 °C; c) precipitating the polymer dissolved in the solvent by expansion and by injecting water vapour into the resulting solution, thereby further causing the solvent-water azeotrope to be entrained and leaving a mixture essentially consisting of water and solid polymer particles; d) collecting the polymer particles.

(57) Abrégé: Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel: a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions; b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à une température d'au moins 120 °C; c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymères; d) on recueille les particules de polymères.

WO 01/23463 A1



DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de recyclage d'articles à base de polymères vinyliques

La présente invention concerne un procédé pour le recyclage d'articles à base de polymères vinyliques tels que les polymères du chlorure de vinyle et du chlorure de vinylidène.

5 Ces polymères sont abondamment utilisés pour la fabrication d'articles variés, souples ou rigides, tels que par exemple des bâches, des tissus enduits et autres éléments pour l'habillage intérieur de véhicules, des tuyaux, des châssis de fenêtres ou des câbles électriques à isolation polymérique.

10 Un broyage poussé de ces articles conduirait le plus souvent à un mélange de fines particules de composition hétérogène, dont la purification et la réutilisation seraient difficiles. En outre, dans le cas d'articles renforcés par des fibres (par exemple de polyester), les fibres forment souvent une sorte d'ouate qui complique fortement la réutilisation des broyats.

15 Différents procédés basés sur une dissolution au moyen de solvants organiques ont déjà été proposés ; toutefois, ils posent souvent des problèmes de sécurité et de pollution. En outre, ils ne permettent pas toujours de recueillir des matières plastiques d'une pureté suffisante pour en permettre une réutilisation économiquement intéressante. Un autre inconvénient de ces méthodes est qu'elles provoquent généralement une extraction des additifs (p.ex. des plastifiants) contenus dans les polymères vinyliques, ce qui s'oppose à une réutilisation directe de ceux-ci. Enfin, ces procédés connus conduisent à l'obtention de très fines  
20 particules de polymère (de l'ordre du micron), qui sont difficiles à filtrer et à remettre en œuvre.

Dès lors, la présente invention vise à fournir un procédé de recyclage qui soit simple, économique, sûr, peu polluant, et qui permette de recueillir des matières  
25 plastiques d'une pureté élevée et de morphologie avantageuse, en évitant substantiellement d'en extraire les éventuels additifs.

Plus précisément, la présente invention concerne un Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel :

- 30 (a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions ;  
(b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à

- 2 -

une température d'au moins 120°C ;

- (c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère;
- (d) on recueille les particules de polymère.

Les articles en question peuvent être de toute nature, pour autant qu'ils soient essentiellement constitués d'un ou plusieurs polymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène ("polymères du VC"). Par polymère du VC, on entend désigner tout homo- ou copolymère contenant au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle et/ou de chlorure de vinylidène. On utilise généralement du polychlorure de vinyle (PVC) ou du polychlorure de vinylidène (PVDC), c'est-à-dire un homopolymère. Outre un ou plusieurs polymères du VC, les articles peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs usuels tels que par exemple plastifiants, stabilisants, antioxydants, agents ignifugeants, pigments, matières de charge, etc., y compris des fibres de renforcement, par exemple des fibres de verre ou d'une matière plastique appropriée telle qu'un polyester.

Les articles peuvent se présenter sous une forme quelconque, par exemple sous la forme de tuyaux souples ou rigides, de récipients, de feuilles pour le revêtement des sols, de bâches, de châssis de fenêtres, de gaines d'isolation de câbles électriques, etc. Ils peuvent avoir été fabriqués par toute technique connue : extrusion, enduction, injection, etc.

Les articles ne doivent pas forcément se présenter sous la forme d'objets présentant une forme bien définie ; le procédé s'applique également à des articles à l'état liquide ou pâteux, notamment à des boues recueillies lors du nettoyage d'installations utilisées pour la fabrication d'articles à partir de plastisols vinyliques. Outre un ou plusieurs polymères du chlorure de vinyle, ces articles à l'état liquide ou pâteux peuvent également comprendre un ou plusieurs solvants, par exemple du white-spirit.

Les éventuelles fibres de renforcement peuvent être de toute nature, naturelles ou synthétiques ; on peut notamment utiliser des fibres de verre, de cellulose ou de matière plastique. Il s'agit souvent de fibres de matière plastique, et en particulier de fibres de polyester. Le polyéthylène-téréphtalate (PET) donne de bons résultats, notamment, pour le renforcement de feuilles utilisées comme bâches. Le diamètre des fibres est habituellement de l'ordre de 10 à 100 µm. Dans



les feuilles renforcées, il s'agit souvent de fibres longues, dont la longueur peut atteindre plusieurs mètres. Il peut toutefois également s'agir de fibres plus courtes, de quelques millimètres à quelques centimètres de longueur, formant éventuellement un tissu, un non-tissé ou un feutre. A titre illustratif, les fibres  
5 peuvent représenter de 1 à 40 % du poids d'une feuille renforcée.

La première étape (a) du procédé selon l'invention consiste, si nécessaire, à déchiqueter les articles de manière à les réduire en fragments de taille réduite, aisés à manipuler. La dimension moyenne de ces fragments est de préférence d'au moins 2 cm. Par ailleurs, elle est avantageusement d'au plus 30 cm. Ce  
10 déchiquetage peut se faire au moyen de tout dispositif approprié, par exemple au moyen de broyeurs à couteaux rotatifs ou à cisailles. Il est clair que si l'article se présente déjà sous la forme de fragments de dimensions appropriées, l'étape de déchiquetage est superflue. Dans certains cas, il peut être utile de soumettre les fragments d'articles ainsi obtenus à une étape intermédiaire de séparation,  
15 permettant d'éliminer par des techniques classiques telles que la flottation ou la séparation électrostatique d'éventuels constituants autres que des polymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène.

Les fragments d'articles ainsi obtenus sont ensuite soumis à l'action d'un solvant présentant plusieurs caractéristiques spécifiques. Cette opération peut  
20 s'effectuer dans tout dispositif approprié, compte tenu notamment des exigences de sécurité et d'environnement, par exemple dans un réacteur fermé présentant une résistance chimique suffisante. Le milieu réactionnel est de préférence agité. En vue d'éviter que les éventuelles fibres ne s'accrochent sur les moyens d'agitation et ne perturbent leur fonctionnement, une variante avantageuse consiste à effectuer la  
25 dissolution dans un récipient dans lequel est disposé un tambour rotatif perforé, tournant à une vitesse modérée (de préférence à moins de 100 tr/min). L'axe du tambour est de préférence approximativement horizontal. Dans le cas où l'article est renforcé par des fibres, un avantage supplémentaire d'un tel dispositif est qu'après avoir extrait la majorité du solvant de ce récipient, on peut mettre le  
30 tambour en rotation à vitesse élevée, de façon à "essorer" les fibres qu'il contient. Le(s) récipient(s) dans le(s)quel(s) s'effectuent la dissolution et la précipitation sera (seront) qualifié(s) de réacteur(s) ci-après.

Le solvant utilisé est une substance - ou un mélange de substances - capable de dissoudre le ou les polymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de  
35 vinylidène que comprend l'article traité. Dans le cas où l'article est renforcé par des fibres, le solvant ne doit cependant pas provoquer la dissolution des fibres de

renforcement. De manière surprenante, on a constaté qu'il n'est pas indispensable de limiter la teneur du solvant en eau à des valeurs très faibles, à condition d'utiliser une température de dissolution suffisante. Il n'est donc pas nécessaire de soumettre les articles à traiter à un séchage poussé, ni de prévoir des étapes visant à réduire fortement la teneur en eau du solvant. Par exemple, si l'on utilise comme solvant la méthyl-éthyl-cétone (MEK), une température de 105° correspond à un azéotrope MEK-eau contenant 15 % d'eau, ce qui constitue une teneur élevée. La disparition de ces contraintes est extrêmement avantageuse sur le plan industriel et économique, étant donné que le séchage des articles peut consommer une énergie considérable et que la séparation de l'eau contenue dans le solvant (par ex. dans de la méthyl-éthyl-cétone (MEK)) est une opération complexe qui nécessite au moins un réacteur supplémentaire, voire une colonne de distillation.

Il est nécessaire, dans le contexte du procédé selon l'invention, que le solvant utilisé soit miscible avec l'eau, et forme avec l'eau un azéotrope. Le solvant est avantageusement choisi parmi la méthyl-éthyl-cétone (MEK), la méthyl-isobutyl-cétone et le tétrahydrofurane. On préfère utiliser la MEK, qui forme avec l'eau un azéotrope comprenant (sous pression atmosphérique) 11 % d'eau et 89 % de MEK (en poids).

Le fait d'utiliser pour la dissolution un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et de solvant constitue, comme on le verra ci-dessous, une simplification considérable, dans la mesure où un tel mélange peut aisément être récupéré à la fin du procédé (par exemple par une simple décantation), et peut ainsi être réutilisé directement. Par "mélange azéotropique ou quasi-azéotropique", on entend indiquer que la composition du mélange n'est pas forcément précisément égale à la composition de l'azéotrope, mais qu'un léger écart (p.ex. de moins de 5 %) est admis, de manière notamment à tenir compte des variations de la composition azéotropique en fonction de la pression. En effet, comme cela sera exposé ci-dessous, les dernières étapes du procédé s'effectuent à une pression inférieure à celle régnant lors de la dissolution ; ceci implique que la teneur en eau du mélange (azéotropique) eau-solvant recueilli en fin de procédé est quelque peu inférieure à la teneur en eau de l'azéotrope eau-solvant à la pression de dissolution.

La dissolution (étape b) s'effectue sous une pression déterminée par la température. En général, cette pression est d'au moins 4 bars. Avantageusement, la pression n'excède pas 10 bars.

Il est en outre avantageux de travailler sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du solvant.

La quantité de solvant à utiliser doit être choisie de façon à éviter que l'augmentation de viscosité provoquée par la dissolution du polymère ne perturbe le bon déroulement du procédé (filtration, ...). On préfère que, lors de l'étape de dissolution (b), la quantité d'article n'excède pas 200 g par litre de solvant, et en particulier 100 g/l.

Dans la perspective d'une nouvelle mise en œuvre du polymère du VC ainsi recueilli, une variante avantageuse du procédé selon l'invention consiste à incorporer au solvant, avant ou pendant l'étape de dissolution du polymère, un ou plusieurs additifs (stabilisants, plastifiants, etc.), dont les natures et les quantités soient adaptées aux propriétés que l'on souhaite conférer au polymère recyclé. Il est souhaitable, dans ce cas, que le ou les additifs ainsi incorporés soient solubles dans le solvant utilisé. D'éventuels additifs insolubles peuvent cependant être dispersés finement dans le solvant.

A l'issue de l'étape de dissolution (b), on dispose d'un mélange comprenant d'une part une phase liquide constituée du solvant dans lequel est dissous le polymère, et d'autre part les éventuels constituants non-dissous, par exemple des fibres de renforcement. La séparation de tels constituants peut par exemple se faire par filtration au moyen d'un tissu ou tamis dont les ouvertures présentent des dimensions de l'ordre de 0,1 à 10 mm. Cette séparation doit s'effectuer à une température suffisamment élevée pour éviter toute précipitation prématurée du polymère ; à cette fin, la température du mélange est avantageusement maintenue à au moins 75°C lors de cette séparation.

Dans les cas où l'article est renforcé par des fibres, on constate que les fibres ainsi récupérées sont d'une grande pureté. Afin d'accroître cette pureté, les fibres peuvent éventuellement être soumises à une étape ultérieure de centrifugation et/ou de lavage, par exemple au moyen du même solvant, en vue d'éliminer d'éventuelles traces résiduelles de polymère. Le solvant qui aurait été utilisé pour ce lavage peut avantageusement être mélangé au solvant frais utilisé pour l'étape de dissolution ; le fait qu'il contienne des traces de polymère dissous n'est pas préjudiciable à l'efficacité de la dissolution. Les fibres peuvent être réutilisées directement pour la fabrication d'articles renforcés à base de matière plastique.

Outre d'éventuelles fibres, cette éventuelle étape de séparation permet également de recueillir d'éventuels "accessoires" tels qu'œilletons métalliques, étiquettes, etc. incorporés dans l'article et qui n'en auraient pas été enlevés avant qu'il ne soit soumis au procédé selon l'invention. De même, on peut ainsi éliminer d'éventuels morceaux de conducteurs métalliques qui seraient restés dans des

gaines de câbles électriques. Si nécessaire, le solvant contenant le polymère dissous peut être filtré plus finement en vue d'en éliminer d'éventuelles poussières ou autres particules insolubles, par exemple en utilisant un tissu ou tamis dont les ouvertures présentent des dimensions inférieures à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . Comme indiqué ci-dessus, cette séparation doit également s'effectuer à une température suffisamment élevée pour éviter toute précipitation prématurée du polymère.

Dès lors, la présente invention concerne en particulier un procédé tel que décrit ci-dessus, dans lequel, avant de provoquer la précipitation du polymère dissous, on élimine les éventuels constituants non-dissous, à une température suffisante pour éviter la précipitation du polymère.

Après avoir éventuellement séparés les constituants solides, on provoque la précipitation du polymère dissous (étape c) en réduisant la pression, ce qui provoque généralement une diminution de la température. La détente s'effectue jusqu'à une pression à laquelle correspond une température suffisamment faible pour que le polymère commence à précipiter, de préférence jusqu'à la pression atmosphérique. De plus, on injecte, dans le solvant contenant le polymère dissous, de la vapeur d'eau, en une quantité suffisante pour provoquer la précipitation complète du polymère dissous. On ajoute de préférence un large excès d'eau (vapeur ou liquide) par rapport à la composition azéotropique. Par exemple, dans le cas de la MEK, on ajoute généralement de 1 à 3 kg d'eau par kg de MEK. La détente et l'injection de vapeur d'eau provoquent la précipitation du polymère du VC sous forme de particules solides (encore substantiellement exemptes d'additifs à ce stade-ci), dont les dimensions moyennes sont de l'ordre du micron.

L'injection de vapeur d'eau a également pour effet de provoquer l'évaporation et l'entraînement de l'azéotrope eau-solvant, sous forme gazeuse, hors du réacteur contenant la solution. Cet azéotrope peut ensuite être recueilli et condensé. Le mélange qui subsiste (qui n'a pas été évaporé) est essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère. Tant que la solution contient encore du solvant, la température de la phase gazeuse surmontant la solution reste approximativement égale à la température d'ébullition de l'azéotrope sous la pression utilisée (à titre d'exemple, la température d'évaporation de l'azéotrope MEK-eau est d'environ 73,5 °C sous pression atmosphérique).

Avantageusement, la précipitation du polymère (étape c) est réalisée par l'injection conjointe de vapeur d'eau et d'eau liquide, ce qui accélère la précipitation du polymère. Il n'est pas nuisible que cette eau contienne

éventuellement une faible concentration de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où, comme exposé ci-dessous, une étape ultérieure du procédé fournit précisément une eau légèrement chargée en solvant, que l'on peut ainsi réutiliser sans épuration particulière.

5 Dès que la concentration de solvant dans la solution devient suffisamment faible, les additifs dissous dans la solution se déposent sur les particules de polymère, ce qui, de manière très avantageuse, favorise leur agglomération en grains (agglomérats) de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ , qu'il sera très aisé de filtrer, de manipuler et de remettre en œuvre par la suite (contrairement à des particules de  
10 l'ordre du micron). De manière surprenante, on a constaté que ces grains (agglomérats) de polymère présentent une morphologie extrêmement satisfaisante, et en particulier une granulométrie très peu dispersée.

Lorsque la quasi-totalité du solvant a été entraînée, la température de la phase gazeuse – tout comme celle de la phase liquide – se rapproche de la  
15 température d'ébullition de l'eau (sous la pression utilisée lors de la précipitation), ce qui constitue un moyen aisé de détecter l'élimination quasi-complète du solvant.

Une fois que la solution est substantiellement exempte de solvant, il est toutefois avantageux de maintenir une température élevée (par exemple en poursuivant l'injection de vapeur) pendant encore au moins 5 minutes, et de  
20 préférence pendant au moins 10 minutes, ce qui, de manière surprenante, a une influence très favorable sur les propriétés et la morphologie des particules (agglomérées) de polymère (dureté, granulométrie, densité apparente, porosité, ...).

Un avantage très important de l'élimination du solvant au moyen de vapeur  
25 d'eau est que la majorité des éventuels additifs présents dans le polymère traité ne sont pas entraînés avec le solvant, et se redéposent sur les particules de polymère. Par conséquent, les particules de polymère recueillies à l'issue du procédé contiennent encore une fraction importante des additifs que contenait initialement le polymère (du moins ceux de ces additifs qui sont solubles dans le solvant ; ceci  
30 ne concerne généralement pas les éventuelles matières de charge, par exemple). Cette situation est particulièrement avantageuse étant donné que ces additifs sont souvent d'un coût élevé, et qu'en outre lesdites particules peuvent ainsi être réutilisées directement dans un procédé de fabrication d'articles à base de ce polymère. Cette réutilisation est facilitée par le fait que les particules ainsi  
35 récupérées sont prégélifiées, ce qui simplifie la mise en œuvre par comparaison avec la mise en œuvre d'un mélange hétérogène de granules de polymère et

d'additifs ajoutés séparément. Les procédés connus de recyclage par dissolution-précipitation ne présentent pas cet avantage, vu qu'ils provoquent l'extraction de la majorité des additifs du polymère.

5 Un avantage complémentaire de l'injection de vapeur d'eau est qu'elle rend généralement superflu un chauffage extérieur du réacteur où se déroule le procédé. Cet avantage est très important sur le plan industriel : en effet, un chauffage extérieur (par l'intermédiaire de la paroi du réacteur) provoquerait des incrustations de polymère sur la paroi dudit réacteur (croûtage), nécessitant son nettoyage fréquent. Au contraire, dans le procédé de l'invention, l'injection de vapeur permet  
10 à la paroi de se trouver à une température plus faible, ce qui réduit fortement les risques de croûtage.

Un autre avantage du procédé de l'invention est que les éventuels émulsifiants que contenait le polymère traité passent en solution dans l'eau, et que les particules de polymère recueillies à l'issue du recyclage sont dès lors  
15 substantiellement exemptes d'émulsifiants, ce qui en facilite la mise en œuvre ; en particulier, on évite des dépôts sur les installations de mise en œuvre, ainsi que le formation de bulles à la surface des nouveaux produits ainsi obtenus.

Les particules (agglomérées) de polymère peuvent alors être aisément recueillies (étape d), par exemple par filtration du mélange eau-particules, et  
20 éventuellement séchées avant d'être stockées ou réutilisées. L'eau résiduelle est avantageusement épurée afin d'en éliminer les constituants dissous tels qu'émulsifiants ou autres.

Etant donné le coût du solvant et les inconvénients que son rejet dans l'environnement pourrait présenter, il est souhaitable de recycler la fraction liquide  
25 solvant/eau (plus riche en eau que l'azéotrope) recueillie à l'issue de l'étape de précipitation. Un avantage important du procédé de l'invention est qu'il est possible de la recycler de manière très simple et de la réutiliser totalement. En effet, une simple décantation permet de séparer la fraction liquide recueillie en :

- d'une part une fraction (supérieure) de composition (quasi-)azéotropique, c'est-à-dire majoritaire en solvant, contenant environ 10 % d'eau (la teneur exacte en  
30 eau dépend de la température et de la pression), qui peut être réutilisée dans l'étape de dissolution ;
- d'autre part une fraction (inférieure) majoritaire en eau (contenant p.ex. de l'ordre de 80 % d'eau), qui peut être réutilisée sous forme d'eau liquide et/ou de  
35 vapeur (après réchauffage) dans l'étape de précipitation (de manière surprenante et avantageuse, la présence d'une faible proportion de solvant n'est

pas nuisible).

Malgré ces recyclages d'eau, un apport complémentaire d'eau est généralement nécessaire.

Le procédé selon l'invention peut être effectué de manière continue ou  
5 discontinue (batch), cette dernière variante étant préférée.

Un avantage important dudit procédé est qu'il peut fonctionner en boucle fermée, sans générer de rejets polluants, étant donné qu'aussi bien le solvant que l'éventuel agent de séparation du mélange solvant-eau peuvent être recyclés et réutilisés dans le procédé.

## 10 DESCRIPTION DE LA FIGURE

La figure annexée illustre schématiquement, de façon non limitative, le déroulement d'une variante particulière du procédé selon l'invention, appliquée au recyclage de déchets de câbles électriques isolés par une gaine de PVC plastifié.

Les symboles utilisés ont les significations suivantes :

15 P : polymère solide S : solvant  
(p) : polymère dissous W : eau  
A : azéotrope solvant/eau F : éventuels constituants insolubles  
VAP : vapeur d'eau (pouvant contenir une proportion minoritaire de solvant).

Les déchets sont tout d'abord déchiquetés (DECH) (étape a), puis le  
20 polymère qu'ils comprennent est dissous (DISS) (étape b) sous l'effet du mélange azéotropique solvant/eau (A), dans lequel peuvent éventuellement avoir été dissous certains additifs que l'on souhaite incorporer au polymère. Le mélange ainsi obtenu est alors filtré (FIL T1), ce qui permet de séparer les éventuels constituants insolubles (F) (résidus métalliques, etc.) d'une solution du polymère  
25 dans le solvant (S+(p)). On provoque alors la précipitation du polymère (PREC) (étape c) en injectant dans cette solution de la vapeur d'eau (VAP) et éventuellement de l'eau liquide ("W(+S)") (pouvant contenir une faible proportion de solvant), ce qui provoque également l'élimination de l'azéotrope solvant-eau par entraînement. Les particules solides de polymère P  
30 (agglomérats) sont séparées par filtration (FIL T2) (étape d) de l'eau W, que l'on épure avantageusement avant de la rejeter ou de la réutiliser, puis les particules sont séchées (SECH). La fraction W+S recueillie lors de la séparation, qui est plus riche en eau que l'azéotrope, est condensée (étape non-représentée), puis séparée par décantation (DECA), ce qui fournit d'une part une fraction  
35 azéotropique solvant/eau (A) qui peut être réutilisée dans l'étape de dissolution, et d'autre part une fraction majoritaire en eau ("W(+S)"), qui peut par exemple

- 10 -

être réutilisée dans l'étape de précipitation, sous forme de vapeur (VAP) après une étape de chauffage (H), ainsi qu'éventuellement directement sous forme liquide.



## REVENDICATIONS

1 - Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel :

- 5 (a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions;
- (b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à une température d'au moins 120°C;
- 10 (c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère;
- 15 (d) on recueille les particules de polymère.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de dissolution (b) est effectuée dans un récipient dans lequel est disposé un tambour rotatif perforé.

3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant est choisi parmi la méthyl-éthyl-cétone (MEK), la méthyl-isobutyl-cétone et le  
20 tétrahydrofurane.

4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dissolution (b) s'effectue sous une pression de 4 à 10 bars.

5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape de dissolution (b), la quantité d'article n'excède pas 200 g par litre de  
25 solvant.

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, avant de provoquer la précipitation du polymère dissous, on élimine les éventuels constituants non-dissous, à une température suffisante pour éviter la précipitation du polymère.

- 12 -

7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la précipitation (c) du polymère est réalisée par l'injection conjointe de vapeur d'eau et d'eau liquide.

5 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fraction liquide solvant/eau recueillie à l'issue de l'étape de précipitation (c) est séparée par décantation :

- une première fraction de composition azéotrope ou quasi-azéotrope, que l'on réutilise dans l'étape de dissolution (b) ;
- 10 - une seconde fraction majoritaire en eau, que l'on réutilise dans l'étape de précipitation (c).

9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'article est une feuille.

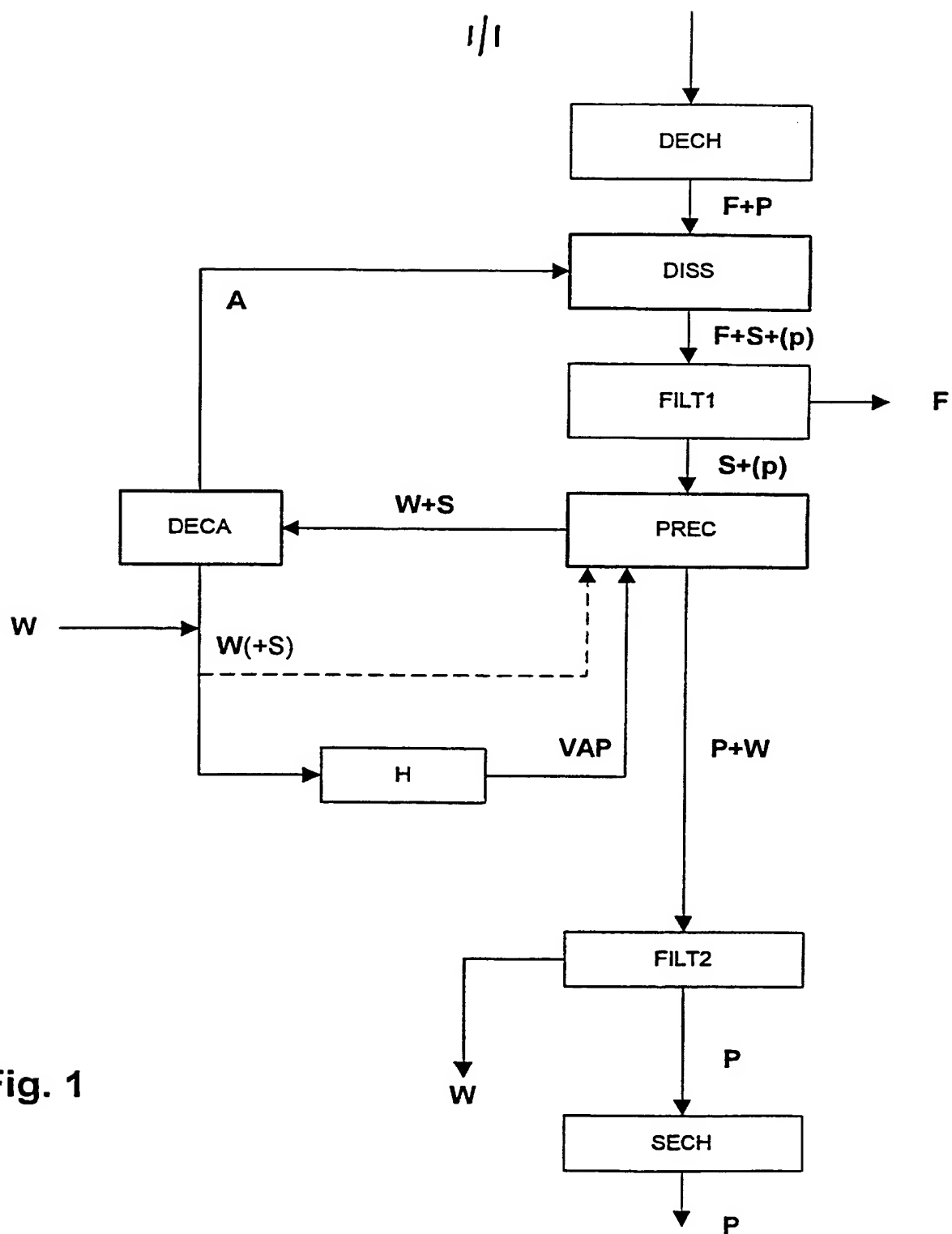


Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 617 788 A (PERMANOID LTD) 4 April 1961 (1961-04-04) claims 1,2,4 column 1, line 66 -column 2, line 4 column 2, line 5 - line 7 examples 1-4	1,3,6
A	US 3 475 218 A (TORRENZANO ARCHIE P ET AL) 28 October 1969 (1969-10-28) claim 4 example 4	1,3
P,X	EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 September 1999 (1999-09-29) claims 1-10 page 3, line 47 -page 4, line 14	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2001

Date of mailing of the international search report

24/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 617788	A	NONE	
US 3475218	A	28-10-1969	NONE
EP 0945481	A	29-09-1999	
		FR 2776663 A	01-10-1999
		FR 2776664 A	01-10-1999
		AU 2139599 A	07-10-1999
		BR 9901033 A	02-05-2000
		JP 11310660 A	09-11-1999
		PL 332153 A	27-09-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e Internationale No

PCT/EP 00/09150

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08J11/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CA 617 788 A (PERMANOID LTD) 4 avril 1961 (1961-04-04) revendications 1,2,4 colonne 1, ligne 66 -colonne 2, ligne 4 colonne 2, ligne 5 - ligne 7 exemples 1-4	1,3,6
A	US 3 475 218 A (TORRENZANO ARCHIE P ET AL) 28 octobre 1969 (1969-10-28) revendication 4 exemple 4	1,3
P,X	EP 0 945 481 A (SOLVAY) 29 septembre 1999 (1999-09-29) revendications 1-10 page 3, ligne 47 -page 4, ligne 14	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 janvier 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/01/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. Je Internationale No

PCT/EP 00/09150

Docum nt br v t cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brev t(s)	Date de publication
CA 617788 A		AUCUN	
US 3475218 A	28-10-1969	AUCUN	
EP 0945481 A	29-09-1999	FR 2776663 A	01-10-1999
		FR 2776664 A	01-10-1999
		AU 2139599 A	07-10-1999
		BR 9901033 A	02-05-2000
		JP 11310660 A	09-11-1999
		PL 332153 A	27-09-1999



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference S 99/38	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09150	International filing date (day/month/year) 18 September 2000 (18.09.00)	Priority date (day/month/year) 24 September 1999 (24.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 11/08		
Applicant SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME)		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 17 April 2001 (17.04.01)	Date of completion of this report 02 January 2002 (02.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09150

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-10, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-9, filed with the letter of 06 November 2001 (06.11.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****1. Prior art**

Reference is made to the following documents:

D1: CA-0617788 A

D2: US-3475218 A

D3: EP-0945481 A

Document D1 relates to a method for recycling a vinyl chloride polymer using a solvent such as tetrahydrofuran. The treatment temperature does not exceed 100°C. It is nevertheless noted that the solvent can be recovered in an azeotropic state which can be reused when carrying out the method.

Difference: the temperature is too low, and there is no precipitation of the expansion-dissolved polymer.

D2 describes a method for cleaning, by means of a solvent, a polymerisation apparatus contaminated with a vinyl halide polymer.

Difference: the treatment temperature does not exceed 100°C.



## 2. PCT Article 33(1)

In view of the prior art documents D1-D2, Claim 1 is considered to be novel and to involve an inventive step.

The inventive step is based on the fact that the following technical effects can be achieved using an azeotrope containing a substantial amount of water:

1. the waste products do not need to be dried;
2. water does not have to be removed from the solvent;
3. polymer deposits on the reactor walls are significantly reduced when steam is used.





**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

Document D3 describes a method which is relatively similar to that of the present application. The temperature can exceed 110°C. At a temperature of 115°C and a pressure of 2.5 to 3 bars, it is possible to use an MEK solvent containing up to 8% by weight of water.



**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The importance of a temperature of 120°C, mentioned in the first claim, is not explained at all in the description. There is even a contradiction between this temperature of at least 120°C and the value of 105°C mentioned when an azeotropic MEK-water mixture containing 15% of water is used (page 4, lines 5-7). This contradiction casts doubt as to the scope of said first claim.

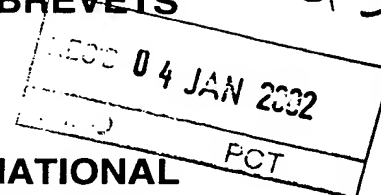
Moreover, in view of the relatively low evaporation temperatures of azeotropes (see page 6, lines 32-33 of the application; column 2, lines 28-29 of D1), it would appear that the pressure value, as given in Claim 4, should be included in the first claim.



PCT

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/38	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/09150	Date du dépôt international (jour/mois/année) 18/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 24/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08J11/08		
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME)		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.



2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 2 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☒ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 02.01.2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé Hallemeesch, A N° de téléphone +31 70 340 2431 



# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP00/09150

## I. Bas du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-10 version initiale

### Revendications, N°:

1-9 reçue(s) le 06/11/2001 avec la lettre du 06/11/2001

### Dessins, feuilles:

1/1 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :





## Demande internationale n° PCT/EP00/09150



**AD V.**

1). Etat de la technique

Il est fait référence aux documents suivants :

D1 : CA-0617788 A

D2 : US-3475218 A

D3 : EP-0945481 A

Le D1 a trait à un procédé de recyclage d'un polymère du chlorure de vinyle au moyen d'un solvant tel que le tétrahydrofurane. La température du traitement reste en-dessous de 100°C. Il est néanmoins remarqué que le solvant peut être récupéré sous forme azéotropique qu'on peut réutiliser dans le procédé.

Différence : température trop basse, pas de précipitation du polymère dissous par détente.

Le D2 décrit un procédé de nettoyage au moyen d'un solvant d'une installation de polymérisation, contaminée d'un polymère d'halogénure de vinyle.

Différence : température de traitement n'excède pas les 100°C.

2). Art. 33(1) PCT

En vue de l'état de la technique D1-D2, la revendication 1 est considérée d'être nouvelle et de se baser sur une activité inventive.

L'activité inventive est basée sur le fait qu'en utilisant un azéotrope contenant une quantité importante d'eau, les effets techniques suivants sont réalisables :

1. il ne faut pas sécher les déchets;
2. il ne faut pas éliminer l'eau du solvant;
3. incrustations de polymère sur les parois du réacteur sont fortement réduites en se servant de vapeur d'eau.

**AD VI**

Le document D3 décrit un procédé assez semblable à celui de la présente demande. La température peut être plus de 110°C. Avec une température de 115°C et travaillant sous une pression de 2,5 à 3 bars on peut se servir d'un solvant MEK contenant jusqu'à 8% en poids d'eau.



**AD VIII**

L' importance de la température de 120°C mentionnée dans la première revendication n'est pas du tout expliqué dans la description. Par contre, il y a même une contradiction entre la cette température d'au moins 120°C et la valeur de 105°C pour le cas où on se sert d'un azéotrope MEK-eau contenant 15% d'eau (page 4, lignes 5-7). Cette contradiction rend l'étendue de la première revendication obscure.

En plus, étant donné les températures d'évaporation assez basses des azéotropes (voir page 6, ligne 32-33 de la demande; colonne 2, lignes 28-29 du D1), il semble nécessaire d'inclure dans la première revendication la valeur de la pression comme présentée dans la revendication 4.



- 11 -

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de recyclage d'un article à base d'au moins un polymère du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène, selon lequel :

- 5 (a) l'article est déchiqueté en fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions;
- (b) les fragments d'article sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à une température d'au moins 120°C et sous une pression déterminée par la température de manière à disposer, à l'issue de l'étape de dissolution, d'un  
10 mélange comprenant d'une part une phase liquide constituée du solvant dans lequel est dissous le polymère, et d'autre part les éventuels constituants non dissous;
- (c) on provoque la précipitation du polymère dissous dans le solvant par détente et par injection de vapeur d'eau dans la solution ainsi obtenue, ce qui  
15 provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant-eau et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides de polymère;
- (d) on recueille les particules de polymère.
- 20 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de dissolution (b) est effectuée dans un récipient dans lequel est disposé un tambour rotatif perforé.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant est choisi parmi la méthyl-éthyl-cétone (MEK), la méthyl-isobutyl-cétone et le tétrahydrofurane.
- 25 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dissolution (b) s'effectue sous une pression de 4 à 10 bars.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape de dissolution (b), la quantité d'article n'excède pas 200 g par litre de solvant.





- 12 -

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, avant de provoquer la précipitation du polymère dissous, on élimine les éventuels constituants non-dissous, à une température suffisante pour éviter la précipitation du polymère.

5        7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la précipitation (c) du polymère est réalisée par l'injection conjointe de vapeur d'eau et d'eau liquide.

10       8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fraction liquide solvant/eau recueillie à l'issue de l'étape de précipitation (c) est séparée par décantation :

- une première fraction de composition azéotrope ou quasi-azéotrope, que l'on réutilise dans l'étape de dissolution (b) ;
- une seconde fraction majoritaire en eau, que l'on réutilise dans l'étape de précipitation (c).

15       9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'article est une feuille.

